

# Elettrochimica

Parte della chimica che studia la trasformazione di energia chimica in energia elettrica e viceversa.

**Sempila o semicella:** sistema costituito da una lamina di metallo immersa nella soluzione dei suoi ioni.

**Pila o cella elettrochimica:** è un sistema capace di trasformare energia chimica in energia elettrica mediante una opportuna reazione di ossidoriduzione. La pila è costituita da due semicelle collegate con un ponte salino.

La semicella dove avviene la riduzione si chiama semicella di riduzione, mentre quella dove avviene l'ossidazione si chiama semicella di ossidazione.

**Anodo e catodo:** l'anodo è l'elettrodo della semicella dove avviene l'ossidazione, il catodo è l'elettrodo della semicella dove avviene la riduzione. Ricorda:

**Anodo** → **O**ssidazione (le parole iniziano con la vocale)

**Catodo** → **R**iduzione (le parole iniziano con la consonante)

Nelle pile l'anodo è il polo negativo, mentre il catodo è il polo positivo.

**Forza elettromotrice di una pila:** esprime la tendenza con cui una la pila riesce a spingere le cariche elettriche nel circuito: può essere misurata con il tester o il voltmetro. Essa può anche essere calcolata, se le condizioni delle semicelle sono quelle standard (vedi sotto), con la relazione:

$$fem = E_{\text{catodico}} - E_{\text{anodico}}$$

La f.e.m. di una pila è la differenza di potenziale massima (considerando il circuito aperto) a resistenza infinita.

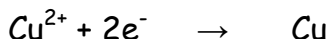
**Potenziale di riduzione standard:** è il valore della f.e.m. di una pila in cui una delle semipile è costituita da un elettrodo ad idrogeno, detta semicella di riferimento. E' formata da un filo di platino immerso in una soluzione acida in cui la concentrazione degli ioni  $H^+$  è 1M. Il filo di platino è attraversato da un flusso di  $H_2$ ; il tutto è mantenuto alla temperatura di 298 K e alla pressione di 101 kPa. Il potenziale di riduzione standard della semicella di riferimento è di 0 V, per convenzione.

**Pila DANIELL:** è una pila dove la semicella di ossidazione è costituita da zinco metallico immerso in una soluzione contenente ioni  $Zn^{2+}$ . La reazione corrispondente è:



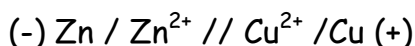
a cui compete un potenziale standard di riduzione di -0,76 V.

La semicella di riduzione è costituita da rame metallico immerso in una soluzione contenente ioni  $\text{Cu}^{2+}$ . La reazione corrispondente è:



a cui compete un potenziale standard di riduzione di +0,34 V.

Per convenzione la pila viene descritta dal seguente schema:



dove l'anodo (polo negativo) sta a sinistra mentre il catodo (polo positivo) sta a destra. Questo schema è valido per tutte le pile.

Tabella 1 — Potenziali standard di semielementi (25 °C)  
riferiti all'elettrodo standard di idrogeno (SHE)

Reazione	$E_0$ (V)	Reazione	$E_0$ (V)
$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	0,10
$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,924	$\text{S} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,76	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} (\text{HCl } 1\text{F})$	0,15
$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,7109	$\text{Cu}^{2+} + e \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0,158
$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,375	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0,2682
$\text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	- 2,10	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,337
$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,71	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0,401
$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	- 1,63	$\text{Cu}^+ + e \rightleftharpoons \text{Cu}$	0,521
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 1,22	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0,536
$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,03	$\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,682
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0,828	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,7628	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0,7961
$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,74	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	0,7996
$\text{Te} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,72	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$	0,80
$\text{As} + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,60	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	0,94
$\text{Cr}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,557	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0,51	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1,087
$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,409	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	1,2
$\text{Cr}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	- 0,41	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,21
$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,4026	$\text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons 6\text{H}_2\text{O}$	1,229
$\text{Se} + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0,40	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Tl}^+ + e \rightleftharpoons \text{Tl}$	- 0,3363	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1,358
$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	- 0,277	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6e \rightleftharpoons 6\text{Cl}^- + 9\text{H}_2\text{O}$	1,45
$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,230	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1,455
$\text{N}_2 + 5\text{H}_3\text{O}^+ + 4e \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_5^+ + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0,23	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}_3\text{O}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 12\text{H}_2\text{O}$	1,50
$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,1364	$\text{HClO} + \text{H}_3\text{O}^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,63
$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,1263	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons 4\text{H}_2\text{O}$	1,776
$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,000	$\text{Co}^+ + e \rightleftharpoons \text{Co}^0 (\text{HNO}_3, 3\text{F})$	1,842
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0,0	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2,87